

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 976 698 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
02.02.2000 Patentblatt 2000/05

(51) Int. Cl.⁷: C04B 41/87, C04B 35/565,
C04B 35/80, C23C 26/00

(21) Anmeldenummer: 99111831.6

(22) Anmeldetag: 19.06.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 28.07.1998 DE 19834018

(71) Anmelder:

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
53175 Bonn (DE)

(72) Erfinder:

• Krenkel, Walter
71272 Renningen (DE)
• Henke, Thilo
70563 Stuttgart (DE)

(74) Vertreter:

Grimm, Ekkehard, Dipl.-Phys.
Edith-Stein-Strasse 22
63075 Offenbach/Main (DE)

(54) Verfahren zum Erzeugen einer Siliziumkarbid enthaltenden Schutzschicht

(57) Verfahren zum Erzeugen einer Siliziumkarbid enthaltenden Schutzschicht, insbesondere einer Verschleiß-, Korrosions- oder Abrasions-Schutzschicht, auf mindestens einem Teil einer Oberfläche eines Grundkörpers aus einem Werkstoff, dessen Erweichungstemperatur oberhalb der Schmelztemperatur von Silizium liegt, wobei auf den mit der Schutzschicht zu versehenen Teil der Oberfläche des Grundkörpers Silizium aufgebracht und der Grundkörper unter Vakuum oder in inerter Atmosphäre auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts von Silizium erhitzt, mit Kohlenstoff, der in einer porösen Schicht enthalten ist, zur Reaktion gebracht und danach abgekühlt wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß zur Bildung einer homogenen Schutzschicht aus Siliziumkarbid und freiem Silizium der zu beschichtende Teil der Oberfläche zuerst mit einer porösen Kohlenstoffschicht, deren offene Porosität im Bereich zwischen 40 und 95% liegt, versehen wird, daß die poröse Kohlenstoffschicht mit einer Schicht aus Silizium bedeckt wird, wobei das Verhältnis der Masse des aufgetragenen Siliziums zu der des Kohlenstoffs in der porösen Kohlenstoffschicht mehr als 2,34 beträgt, daß der Grundkörper auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Siliziums unter Vermeidung eines siedenden Zustands des Siliziums erhitzt wird, und daß anschließend der Grundkörper, der mit der Siliziumkarbid und freies Silizium enthaltenden Schicht versehen ist, auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

BEST AVAILABLE COPY

EP 0 976 698 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen einer Siliziumkarbid enthaltenden Schutzschicht, insbesondere einer Verschleiß-, Korrosions- oder Abrasionsschutzschicht, auf mindestens einem Teil einer Oberfläche eines Grundkörpers aus einem Werkstoff, dessen Erweichungstemperatur oberhalb der Schmelztemperatur von Silizium liegt, wobei auf den mit der Schutzschicht zu versehenen Teil der Oberfläche des Grundkörpers Silizium aufgebracht und der Grundkörper unter Vakuum oder in inerter Atmosphäre auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts von Silizium erhitzt, mit Kohlenstoff, der in einer porösen Schicht enthalten ist, zur Reaktion gebracht und danach abgekühlt wird.

[0002] Ein solches Verfahren ist aus der DE-A1 42 03 773 bekannt. Gemäß dem daraus bekannten Verfahren wird zur Vergütung der Oberfläche eines Körpers zunächst die zu beschichtende Oberfläche mit einem Mantel aus mindestens einem schmelzbaren Wirkstoff und einem Binder bedeckt und so präpariert einer Temperaturbehandlung bei über 500°C ausgesetzt. Diese Temperaturbehandlung findet im Vakuum oder in einer inerten Atmosphäre statt. Dabei wird der Mantel in einer mindestens teilweise porösen Deckschicht mit äußerer Kruste umgewandelt und die Temperatur dann so erhöht, daß der Erweichungspunkt des Körpers nicht überschritten wird, jedoch der schmelzbare Wirkstoff über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird. Diese erhöhte Temperatur wird dann solange beibehalten, bis der darin enthaltene, geschmolzene Wirkstoff wenigstens teilweise verdampft ist und dabei durch Diffusion eine Oberflächenzone im Körper erzeugt hat, die im Oberflächenmaterial des Körpers mit diesem eine dichte Schicht bildet. Anschließend wird die Deckschicht abgekühlt und vom Körper entfernt. Mittels einem solchen Verfahren können SiC-Schichten als Schutzschichten gebildet werden, wobei dann Si-Pulver und Mehl als Binder auf den Körper aufgebracht werden, eine erste Temperaturbehandlung bei 700 bis 800°C durchgeführt wird, um den Mantel zu verkohlen; darauf folgend wird eine Temperaturbehandlung im Bereich von 1400 bis 1700°C für 1-2 Stunden durchgeführt, um die Kohlenstoffstrukturen zu silizieren. Es entsteht dann ein Körper mit dem SiC-Überzug.

[0003] Weiterhin ist aus der DE-U1 296 10 498 eine Fahrzeugbrems- bzw. Fahrzeugkupplungsscheibe bekannt, die aus einem C-C/SiC-Werkstoff aufgebaut ist, wobei die Scheibe eine SiC-Beschichtung aufweist. Diese SiC-Beschichtung ist als Tauchbadschicht gebildet oder wird durch eine Vakuumimprägnierung hergestellt.

[0004] Dünne Schutzschichten aus SiC, wie sie in dem vorstehend erwähnten Stand der Technik eingesetzt werden, sind schon bei Raumtemperatur spröde. Aufgrund dieser Sprödigkeit treten im Einsatz Risse und Abplatzungen auf, so daß die angestrebte Wirkung die-

ser Schicht als Schutzschicht verlorengeht. Diese Sprödigkeit ist insbesondere auch dann zu beobachten, wenn solche mit dieser SiC-Schicht bedeckten Körper Temperaturwechsel-Zyklen unterworfen werden.

[0005] Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen Körper mit einer Schutzschicht zu bedecken, die die Vorteile einer SiC-Schicht aufweist, allerdings nicht die Sprödigkeit besitzt, wie sie bei den Schutzschichten nach dem Stand der Technik gegeben ist.

[0006] Die Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs angegebenen Art dadurch gelöst, daß zur Bildung einer homogenen Schutzschicht aus Siliziumkarbid und freiem Silizium der zu beschichtende Teil der Oberfläche zuerst mit einer porösen Kohlenstoffschicht, deren offene Porosität im Bereich zwischen 40 und 95% liegt, versehen wird, daß die poröse Kohlenstoffschicht mit einer Schicht aus Silizium bedeckt wird, wobei das Verhältnis der Masse des aufgetragenen Siliziums zu der des Kohlenstoffs in der porösen Kohlenstoffschicht mehr als 2,34 beträgt, daß der Grundkörper auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Siliziums, maximal auf 1650°C, unter Vermeidung eines siedenden Zustands des Siliziums erhitzt wird, und daß anschließend der Grundkörper, der mit der Siliziumkarbid und freies Silizium enthaltenden Schicht versehen ist, auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

[0007] Um die erfindungsgemäße Schicht zu bilden, ist es zum einen wesentlich, zunächst auf dem zu beschichtenden Grundkörper eine poröse Kohlenstoffschicht bereitzustellen. Zum einen liefert diese poröse Kohlenstoffschicht den Anteil an Kohlenstoff, der mit Silizium zur Reaktion gebracht wird, um die spätere Siliziumkarbidschicht enthaltende Schutzschicht zu bilden, darüberhinaus kann über die Porosität des Körpers der Anteil an freiem Silizium, das für die Eigenschaften der fertiggestellten Schutzschicht wesentlich ist, eingestellt werden, indem die Porosität so gewählt wird, daß ein Überschuß an Silizium verbleibt. Hierbei kann freies Silizium dann zum einen in den Poren eingelagert werden, zum anderen kann der Anteil an Silizium so eingestellt werden, daß auf der Oberfläche der fertiggestellten Schutzschicht eine dünne Schicht, die im wesentlichen nur aus Silizium besteht, verbleibt. Es ist auf jeden Fall darauf zu achten, daß das aufgetragene Silizium im Verhältnis zu dem Kohlenstoff der porösen Kohlenstoffschicht, in Bezug auf das Verhältnis von Silizium zu Kohlenstoff in Masse-Prozent, mehr als 2,34 beträgt. Der Aufbau einer solchen Schutzschicht benötigt keine organischen Bindemittel, die ansonsten während des Aufheizens durch Abspaltung von Zersetzungsprodukten oder durch Ausgasungen die Reinheit bzw. Güte des Siliziums beeinträchtigen würden.

[0008] Es hat sich gezeigt, daß mit einer solchen Oberflächenschutzschicht, die einen Anteil an freiem Silizium enthält, praktisch kein Verschleiß auftritt, falls solche mit einer derartigen Oberflächenschicht

beschichtete Körper mit organischen Belägen, beispielsweise mit organischen Reibbelägen einer Reibereinheit, in reibendem Kontakt gebracht werden. Darüberhinaus zeichnet sich eine solche Schicht durch eine sehr hohe Thermoschockbeständigkeit aus, d.h. $R_1 \geq 500 \text{ K}$, wobei R_1 als Verhältnis der Zugspannung (σ) zu $E \cdot \alpha$ definiert ist, wobei E das Elastizitätsmodul und α der thermische Ausdehnungskoeffizient der Schutzschicht bezeichnet.

[0009] Schutzschichten, wie sie gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgebaut sind, sind insbesondere als Verschleißschutzschichten auf Reibereinheiten, wie Bremsscheiben, als Korrosionsschutzschichten auf rohrförmigen Wärmetauscher-Elementen oder als Abrasionsschutzschichten auf Gleitringdichtungen von Vorteil, um einige bevorzugte Anwendungsbereiche zu nennen.

[0010] Es ist ersichtlich, daß solche Schutzschichten nicht erfordern, daß der Körper, der zu beschichten ist, eine gewisse Porosität aufweist, da die Schutzschicht unter Einsatz eines porösen Kohlenstoffkörpers bzw. einer porösen Kohlenstoffschicht auf dem jeweils zu beschichtenden Körper aufgebaut wird. Um die Haftung zwischen dem Grundkörper und der Schutzschicht zu erhöhen, kann es unter Umständen von Vorteil sein, die Rauigkeit der Oberfläche des zu beschichtenden Grundkörpers definiert einzustellen, beispielsweise auf einen Mittenrauhwert von $R_a = 2$. Gerade dieser Rauwert hat den Vorteil, daß eine gleichmäßige, innige Verbindung zwischen der Schutzschicht und dem Grundkörper entsteht.

[0011] Mit der Schicht können praktisch beliebige Grundkörper beschichtet werden, die eine Temperaturbeständigkeit für Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts von Silizium aufweisen. Hierunter fallen demzufolge keramische Grundkörper, Grundkörper aus Kohlenstoff, Grundkörper aus Siliziumkarbid, keramische Verbundwerkstoffe, wie C/C, C/C-SiC, SiC/SiC, oder Metalle, wie beispielsweise Wolfram, um die wesentlichen zu nennen.

[0012] Für den Aufbau der porösen Kohlenstoffschicht eignen sich Kohlenstoff-Filz, Kohlenstoff-Matten, Kohlenstoff-Gewebe, Kohlenstoff-Folien und/oder Kohlenstoff-Vliese, die, je nach gewünschter Dicke der Schutzschicht, auf den Grundkörper aufgelegt werden. Darüberhinaus kann durch geeignete Wahl der Art dieser vorstehend aufgeführten Kohlenstoff-Materialien die Porosität eingestellt werden. Bevorzugt wird jedoch die Kohlenstoffschicht aus Filzen oder Matten aufgebaut, da sich hierdurch der Vorteil ergibt, daß eine Reaktion des C zu SiC vollständig und schnell erfolgt, insbesondere dann, wenn die Einzelfasern sehr dünn bzw. in amorphem Zustand vorliegen. Alternativ kann die poröse Kohlenstoffschicht auch durch Pyrolysieren von auf den Grundkörper aufgelegtem Papier, Holz, Holzzellstoff und/oder aufgelegter Pappe gebildet werden, wobei die Pyrolyse dieser Materialien während des Aufheizens im Ofen vor dem Aufschmelzen des Siliziums,

um mit dem Kohlenstoff zur Reaktion gebracht zu werden, um Siliziumkarbid zu bilden, erfolgt.

[0013] Das Silizium, das benötigt wird, kann durch Auftragen von teilchenförmigem Silizium bereitgestellt werden; die Teilchengröße sollte zwischen 0 und 15 mm liegen. Die Teilchengröße wird insbesondere auch unter Berücksichtigung der zu bildenden Schichtdicke ausgewählt. Das Silizium kann auch in Form einer Platte aus Silizium auf den vorbereiteten, porösen Kohlenstoffkörper aufgelegt werden. Ein solches Plattenmaterial hat den Vorteil, daß bei ebenen Teilen eine gleichmäßige Bedeckung der C-Schichten möglich ist.

[0014] Um die Schutzschicht nicht mit Fremdmaterialien zu verunreinigen bzw. um sicherzustellen, daß die zu bildende Schutzschicht im wesentlichen nur Siliziumkarbid und freies Silizium enthält, sollte das verwendete Silizium eine Reinheit von 99,9% aufweisen.

[0015] Es hat sich gezeigt, daß, um die Vorteile der erfindungsgemäßen Schutzschicht, wie sie vorstehend auch aufgeführt sind, zu erzielen, das Verhältnis von Masse-Prozent (Ma-%) von aufgebrachtem Silizium zu dem Kohlenstoff im Bereich von 2,35 bis 49 liegen sollte. Bevorzugt wird allerdings der Anteil an freiem Silizium in der Schutzschicht auf einen hohen Wert eingestellt, d.h. das freie Silizium sollte, bezogen auf die gesamte Masse der Schutzschicht, bei 50% bis 90%, vorzugsweise bei 70% bis 90% liegen, wobei in dem letzteren Bereich ein Wert von 90% zu bevorzugen ist. Mit diesem hohen Anteil an freiem Silizium wird erreicht, daß die Schutzschicht weniger spröde ist und damit nicht zum Abplatzen (bei thermischer und/oder mechanischer Belastung) nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur neigt.

[0016] Um einen homogenen Aufbau mit einer hohen Festigkeit zu erzielen, wobei dieser Körper die vorstehend aufgeführten Vorteile der darauf aufgetragenen Schutzschicht aufweist, wird der Grundkörper vorzugsweise aus Kohlenstoff, einem Verbundkörper aus kohlenstoff-faserverstärktem Kohlenstoff, aus C-SiC, C/C-SiC oder aus SiC-SiC aufgebaut. Ein solcher Grundkörper besteht praktisch, in Bezug auf die darauf aufzubringende Schutzschicht, aus artgleichem Material, d.h. im wesentlichen aus Kohlenstoff und Siliziumkarbid.

[0017] Bei einem C-SiC-Körper handelt es sich um C-Fasern mit einer SiC-Matrix, relativ porös, hergestellt z.B. nach dem CVI oder LPI-Verfahren (CVI = Chemical Vapour Infiltration, LPI = Liquid Polymer Infiltration).

[0018] Bei einem C/C-SiC-Körper handelt es sich um C-Fasern mit einer C+SiC Matrix, bei der keine Nachverdichtung nötig ist, hergestellt z.B. nach dem LSI-Verfahren.

[0019] Bei einem SiC-SiC-Körper handelt es sich um SiC-Fasern mit einer SiC-Matrix, hergestellt nach dem CVI-Verfahren, ein immer poröser Körper, dessen Oberfläche daher eventuell vor Aufbringen der Schutzschicht nachverdichtet werden sollte.

[0020] Eine Schutzschicht mit einer Dicke im Bereich von 0,2 bis 2 mm ist ausreichend, um die damit ange-

streben Vorteile zu erzielen. Falls die Schutzschicht zu dünn gewählt wird, tritt der Effekt auf, daß die Schutzwirkung infolge von nicht zu vermeidender Abrasion etc. im Gebrauch verloren geht. Bei Werten oberhalb von 2 mm tritt der Effekt auf, daß infolge von Spannungs-Rißbildungen die Tendenz zum Abplatzen zunimmt. Allgemein gilt, daß sich die Abplatzneigung proportional zur Schichtdicke verhält.

[0021] Um eine homogene Schicht aufzubauen, d.h. um eine vollständige Reaktion des vorhandenen Kohlenstoffs mit Silizium zu Siliziumkarbid zu erreichen bzw. sicherzustellen, ist auf im wesentlichen gleichmäßige Heizraten während der Temperaturbehandlung zu achten. Zunächst sollte der Grundkörper mit der darauf vorbereiteten, porösen Kohlenschicht und der darauf aufgetragenen Schicht aus Silizium auf eine Temperatur von etwa 1420°C aufgeheizt werden, um dann die Temperatur auf einen Wert zwischen 1420 und 1650°C zu erhöhen und die Temperatur in diesem Bereich für eine Dauer von 1 bis 60 Minuten beizubehalten. Prinzipiell ist die Haltezeit von der Temperatur und der Dicke abhängig. Bei dünnen Schichten (0,2 mm) wird nur eine geringe Haltezeit (1 min) benötigt, bei dicken Schichten (2 mm) ist eine Haltezeit bis zu 60 min nötig. Voraussetzung hierfür ist eine ausreichend große Porosität, welche dem Silizium ermöglicht, während dieser Haltezeit mit dem gesamten Kohlenstoff zu reagieren. Anschließend sollte dann der mit der Schutzschicht versehene Körper mit einer gleichmäßigen Abkühlrate auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Es hat sich gezeigt, daß während dieser Abkühlung Oberflächenrisse bzw. Spannungsrisse entstehen können. Die Risse sind ungewollt und ergeben sich durch Spannungsabbau zwischen Schicht und Grundmaterial infolge einer α -Fehlanspassung. Diese Spannungsrisse können minimiert werden, wenn die Wärmeausdehnung von Schicht und Grundmaterial in etwa die gleiche Größenordnung besitzen.

[0022] Die Aufheizung des Grundkörpers auf die Temperatur von 1420°C sollte mit einer Heizrate im Bereich von 40 bis 400 K/h, vorzugsweise von 40 bis 200 K/h, insbesondere von 80 K/h, erfolgen, die einen Kompromiß zwischen der Prozeßdauer und einer gleichmäßigen Erwärmung der Bauteile und der zu bildenden Schicht darstellt. Die Abkühlrate sollte dann, nachdem das Silizium mit dem Kohlenstoff zur Reaktion gebracht ist, im Bereich von 20 bis 200 K/h, vorzugsweise mit etwa 70 K/h, erfolgen. Bei einer Abkühlrate von 70 K/h wird sichergestellt, daß Risse sukzessive in der Schicht entstehen können. Im Ofen, in dem die Temperaturbehandlung vorgenommen wird, sollte der Innendruck bei etwa ca. 10^{-3} - 10^{-6} bar gehalten werden. Mit diesem Innendruck wird erreicht, daß der Schmelzpunkt von Silizium von ca. 1420°C erreicht wird, eine Oxidation verhindert wird und eine schnelle Konvertierung von Silizium und Kohlenstoff zu Siliziumkarbid erfolgt.

[0023] Nachfolgend werden Beispiele des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Bezugnahme auf die beige-

fügten Zeichnungen beschrieben. In den Zeichnungen zeigen

Figuren 1A bis 1C schematisch die Verfahrensstufen zum Aufbau einer Schutzschicht gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren auf einem Grundkörper,

Figur 2 eine Elektronenmikroskopaufnahme der Schutzschicht unter einer 200-fachen Vergrößerung,

Figur 3 eine Anordnung im Querschnitt, mit der der Aufbau einer Schutzschicht auf der Außenseite eines Rohr erfolgt, zeigt, und

Figur 4 eine Anordnung im Querschnitt, mit der der Aufbau einer Schutzschicht auf der Innenseite eines Rohrs erfolgt, zeigt.

[0024] Um die Oberfläche eines Körpers mit einer Schutzschicht der erfindungsgemäßen Art zu versehen, wird ein Grundkörper 1, beispielsweise eine faserverstärkte Keramikscheibe (C/C-SiC Grundscheibe), zunächst mit einer Diamantscheibe, Körnung 150, eben geschliffen. Um eine 2 mm dicke Schicht als Schutzschicht aufzubauen, wird dann der Grundkörper 1 mit einem 2 mm dicken Kohlenstoff-Vlies 2, bestehend aus 15 Einzellagen der Dicke von 0,13 mm und einem Flächengewicht von 30 g/m², belegt. Dieser Kohlenstoff-Vlies 2 weist eine Masse von 19,6 g auf, bezogen auf die zu beschichtende Fläche, z.B. eine Reibfläche, und wird mit dem 12,5-fachen Gewicht an Silizium 3, d.h. mit insgesamt 245 g Silizium (Reinheit: 99,9% und Korngröße 0 - 15 mm), gleichmäßig bestreut, wie die Figur 1A zeigt.

[0025] Anschließend wird in einem Vakuumofen bei einem Innendruck von etwa 10^{-5} bar mit einer Heizrate von 40 K/h zunächst auf 1650°C (Figur 1B) aufgeheizt. Bei 1420°C beginnt das Silizium 3 zu schmelzen und tritt in den Kohlenstoff-Vlies ein, wie in Figur 1B mit den Pfeilen 4 angedeutet ist. Bei der Temperatur zwischen 1420°C und 1650°C findet die Reaktion mit Kohlenstoff statt, so daß sich Siliziumkarbid 5 bildet. Da aufgrund der Mengen an Silizium 3, die auf die Kohlenstoff-Vlies-schicht aufgestreut wurde, Silizium im Verhältnis zum Kohlenstoff im stöchiometrischen Überschuß bereitgestellt wurde, verbleibt, nach der Temperaturbehandlung, wie in der Figur 1C angedeutet ist, ein Rest an freiem Silizium sowohl in dem Siliziumkarbid 5 eingebettet als auch als äußere Schicht. Bei den vorstehend angegebenen Ausgangsmengen an Kohlenstoff und Silizium liegt Siliziumkarbid (SiC) mit etwa 20% Massenanteil bezogen auf die Schutzschicht 6 bestehend aus Si und SiC vor, während freies Silizium in einer Menge von 80% bezogen auf die Gesamtmasse Si und SiC vorliegt. Über die Art des Kohlenstoff-Vlieses, und zwar über dessen Porosität, kann die Verteilung des freien

Siliziums 3, das sich im Siliziumkarbid 5 einlagert, eingestellt werden.

[0026] Nach Abschluß der Temperaturbehandlung bei 1650°C wird der Körner abgekühlt, vorzugsweise mit einer Abkühlrate von 70 K/h, und zwar unter Belassung der Einheit im Ofen bei dem vorstehend angegebenen Innendruck des Ofens. Während der Abkühlphase können kleine Spannungsrisse entstehen. Solche Spannungsrisse sind tolerierbar.

[0027] Der fertige, mit der Schutzschicht 6 beschichtete Grundkörper 1 weist eine Struktur im Übergangsbereich zwischen Grundkörper 1 und Schutzschicht 6 auf, betrachtet im Elektronenmikroskop, wie sie in Figur 2 gezeigt ist. Die hellgrauen Flächen sind freies Silizium 3, die dunkelgrauen Flächen 5 zeigen SiC und die schwarzen Flächen 7 sind Kohlenstoff im Grundkörper 1 (Fasern und Matrix). In der Schutzschicht 6 beträgt der Anteil an freiem Silizium 3 in der Schutzschicht 6 etwa 80% bezogen auf die Masse dieser Schutzschicht 6. Da die Figur 2 nur einen kleinen Ausschnitt im Übergangsbereich zwischen Grundkörper 1 und Schutzschicht 6 zeigt, ist ein eventuell auf der Außenseite verbleibender Teil der Schutzschicht, der das überschüssige Silizium enthält, wie dies in der Figur 1C schematisch dargestellt ist, nicht zu sehen.

[0028] Der Vorteil dieser Schutzschicht 6, wie sie vorstehend beschrieben ist, ist darin zu sehen, daß sie eine gute Haftung, selbst auf orthotropen Grundkörpern, hat, sie besitzt eine hohe Härte bei einer dennoch vorhandenen Elastizität, sie ist kostengünstig herzustellen, dicht und bildet eine nicht poröse Schicht aufgrund der Anomalie des Siliziums.

[0029] Der Anteil an freiem Si in der Schutzschicht 6 sorgt für eine fest haftende Verbindung mit dem zu beschichtenden Grundkörper 1. Außerdem kann durch die Menge an freiem Si die Zähigkeit und Elastizität der Schutzschicht 6 eingestellt werden, wobei sich sowohl die Zähigkeit als auch die Elastizität gegenüber einer reinen Schicht aus SiC durch den Anteil an freiem Si verbessert. Die Schicht 6 ist dicht, d.h. sie besitzt kaum Poren, da das Silizium beim Erstarren eine Volumenzunahme zeigt; damit treten keine Schwindungsporen auf, sondern nur Spannungsrisse beim weiteren Abkühlen auf Raumtemperatur, wenn die Wärmeausdehnung von Schicht 6 und Grundmaterial 1 unterschiedlich sind. Die Steigung der Bruchzähigkeit der Schicht läßt sich dadurch erklären, daß Silizium eine Härte von 7 nach Mohs besitzt, während die Härte von SiC zwischen 9,5 - 9,75 liegt. Auch führt dies zu der geringen Sprödigkeit der Schicht. Weiterhin hat Silizium aufgrund seines gegenüber Siliziumkarbid geringeren Wärmeausdehnungskoeffizienten von $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (gegenüber $4,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ von SiC) eine höhere Temperaturwechselbeständigkeit, was die Temperaturwechselbeständigkeit der Schutzschicht insgesamt erhöht. Dies erhöht gerade bei einer Bremsscheibe die Haftfestigkeit der Reibschicht.

[0030] Ein weiteres Beispiel für einen vorteilhaften

Einsatz des Verfahrens gemäß der Erfindung ist der Überzug eines rohrförmigen Grundkörpers 8 mit einer solchen Schutzschicht. Hierzu wird, wie in Figur 3 gezeigt ist, zum Beispiel ein C/C-SiC-Rohr 8, das mit einer Schutzschicht außen versehen werden soll, mit sieben Lagen aus Kohlenstoff-Vlies 2 (Flächengewicht 30 g/m²) umwickelt. Es wird eine der Endkontur des Rohrs entsprechende Wanne aus Graphit bereitgestellt. Anschließend wird das zu beschichtende Rohr 8, allseitig von Si-Granulat umgeben, in diese Wanne bzw. den Graphit-Tiegel 9 eingelegt und dann die Temperaturbehandlung, wie sie auch anhand der Figuren 1A bis 1B vorstehend beschrieben ist, durchgeführt. Während der Wärmebehandlung bei 1650°C für bis zu 1 Stunde wird das Si-Granulat 3 mit dem Kohlenstoff des Kohlenstoff-Vlies 2 zur Reaktion gebracht, so daß sich eine Struktur ergibt, wie dies auch in Figur 1C dargestellt ist. Danach wird wiederum auf Raumtemperatur abgekühlt. Auf diese Art und Weise können solche Rohre 8 mit einer äußeren Schutzschicht 6 überzogen werden.

[0031] Falls beispielsweise ein rohrförmiger Körper auf der Innenseite beschichtet werden soll, kann wie folgt vorgegangen werden: es wird beispielsweise ein Rohr 8 aus C/C-SiC bereitgestellt und innen mit sieben Lagen Kohlenstoff-Vlies 2 (Flächengewicht 30g/m²) ausgekleidet, wie anhand von Figur 4 zu erkennen ist. In diesem Innenraum wird nun ein Graphitkern 10 eingebracht. Für die Silizierung wird das Rohr 10 stehend in einen Vakuumofen eingebracht und mit einer Art Trichter als Vorratsbehältnis für das benötigte Silizium 3 versehen. Die Temperaturbehandlung erfolgt dann analog zur Beschichtung der äußeren Rohrseite. Das geschmolzene Silizium fließt in den porösen Kohlenstoffkörper und reagiert dort mit dem Kohlenstoff zu SiC. Der Anteil des freien SiC wird dort über das im Überschuß in den Trichter 11 eingegebene Silizium eingestellt. Anhand des vorstehenden Beispiels ist ersichtlich, daß auch komplizierte Strukturen, die mit einer Siliziumkarbid enthaltenden Schutzschicht einer definierten Dicke überzogen werden sollen, auf diese Art und Weise herstellbar sind.

Patentsprüche

1. Verfahren zum Erzeugen einer Siliziumkarbid enthaltenden Schutzschicht, insbesondere einer Verschleiß-, Korrosions- oder Abrasions-Schutzschicht, auf mindestens einem Teil einer Oberfläche eines Grundkörpers aus einem Werkstoff, dessen Erweichungstemperatur oberhalb der Schmelztemperatur von Silizium liegt, wobei auf den mit der Schutzschicht zu versehenen Teil der Oberfläche des Grundkörpers Silizium aufgebracht und der Grundkörper unter Vakuum oder in inerte Atmosphäre auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts von Silizium erhitzt, mit Kohlenstoff, der in einer porösen Schicht enthalten ist, zur Reaktion gebracht und danach abgekühlt wird,

dadurch gekennzeichnet, daß zur Bildung einer homogenen Schutzschicht aus Siliziumkarbid und freiem Silizium der zu beschichtende Teil der Oberfläche zuerst mit einer porösen Kohlenstoffschicht, deren offene Porosität im Bereich zwischen 40 und 95% liegt, versehen wird, daß die poröse Kohlenstoffschicht mit einer Schicht aus Silizium bedeckt wird, wobei das Verhältnis der Masse des aufgetragenen Siliziums zu der des Kohlenstoffs in der porösen Kohlenstoffschicht mehr als 2,34 beträgt, daß der Grundkörper auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Siliziums unter Vermeidung eines siedenden Zustands des Siliziums erhitzt wird, und daß anschließend der Grundkörper, der mit der Siliziumkarbid und freies Silizium enthaltenden Schicht versehen ist, auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Kohlenstoffschicht durch Auflegen von Kohlenstoff-Filz, -Matten, -Gewebe, -Folien, -Platten und/oder Kohlenstoff-Vlies auf den Grundkörper gebildet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Kohlenstoffschicht durch Pyrolysieren von auf den Grundkörper aufgelegtem Papier, Pappe, Holz und/oder Holz Zellstoff gebildet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf die poröse Kohlenstoffschicht eine Silizium-Platte für die Reaktion mit dem Kohlenstoff aufgelegt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf die poröse Kohlenstoffschicht teilchenförmiges Silizium für die Reaktion mit dem Kohlenstoff aufgetragen wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß teilchenförmiges Silizium mit einer Teilchengröße bis 15 mm auf die poröse Kohlenstoffschicht aufgebracht wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das auf die poröse Kohlenstoffschicht aufgetragene Silizium eine Reinheit von 99,9% aufweist.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Masse von aufgetragenen Silizium zu der des Kohlenstoffs im Bereich von 2,35 bis 49 ausgewählt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis so eingestellt wird, daß nach Reaktion des Siliziums mit dem Kohlen-

stoff der Anteil an freiem Silizium im Bereich von 50% bis 90% bezogen auf die Masse Schutzschicht beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis so eingestellt wird, daß der Anteil an freiem Silizium im Bereich von 70% bis 90% liegt.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht auf einem Grundkörper aus Kohlenstoff, einem Verbundkörper aus Kohlenstofffaser verstärktem Kohlenstoff, C-SiC, C/C-SiC oder SiC-SiC aufgebracht wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein als Reibeinheit ausgebildeter Grundkörper eingesetzt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein als rohrförmiges Bauteil eines Wärmetauschers ausgebildeter Grundkörper eingesetzt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein als Gleitringdichtung ausgebildeter Grundkörper eingesetzt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht mit einer Dicke im Bereich von 0,2 bis 2 mm gebildet wird.
16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamte Außenoberfläche des Grundkörpers mit der Schutzschicht versehen wird.
17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamte Oberfläche des Grundkörpers mit der Schutzschicht versehen wird.
18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mit der porösen Kohlenstoffschicht und der darauf aufgetragenen Schicht aus Silizium versehene Grundkörper mit einer im wesentlichen gleichmäßigen Heizrate auf eine Temperatur zwischen 1420 und 1650°C gebracht, auf dieser Temperatur während einer Zeit im Bereich von 1 bis 60 Minuten gehalten und danach mit einer im wesentlichen gleichmäßigen Abkühlrate auf Raumtemperatur abgekühlt wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper mit einer Heizrate im Bereich von 40 bis 400 K/h aufgeheizt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper mit einer Heizrate im Bereich von 40 bis 200 K/h aufgeheizt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper mit einer Heizrate von 80 K/h aufgeheizt wird.
22. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß der aufgeheizte Grundkörper mit einer Abkühlrate im Bereich von 20 bis 200 K/h abgekühlt wird. 5
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß der aufgeheizte Grundkörper mit einer Abkühlrate von etwa 70 K/h abgekühlt wird. 10
24. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während des Erhitzens und des Abkühlens ein Druck von etwa 10^{-3} - 10^{-6} bar aufrechterhalten wird. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

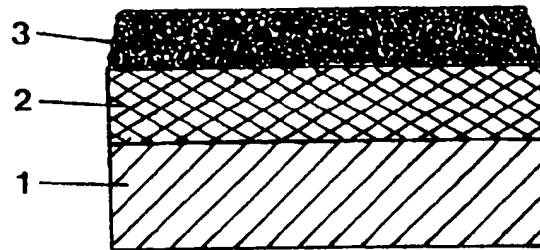


FIG. 1A

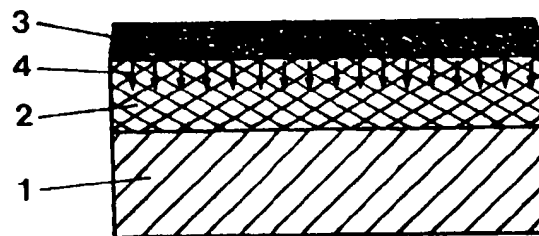


FIG. 1B

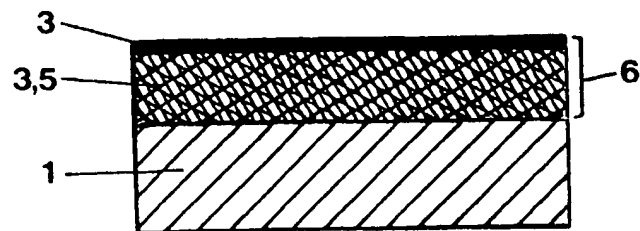


FIG. 1c

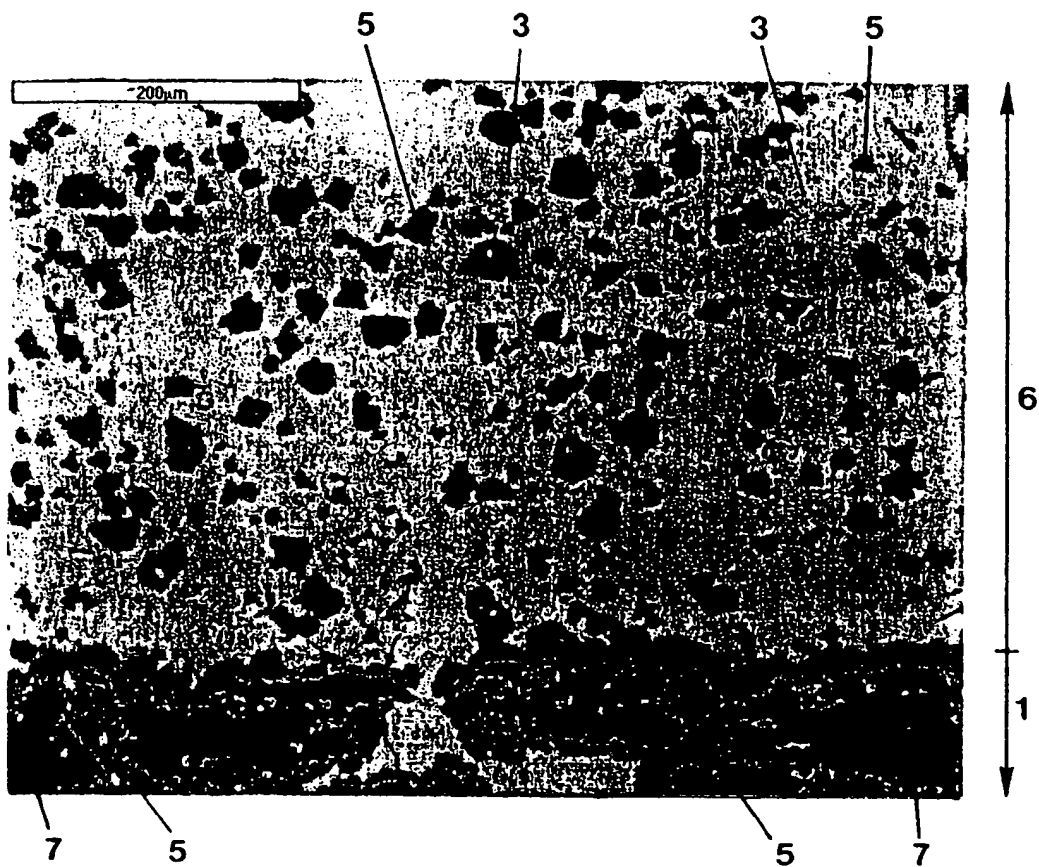


FIG. 2

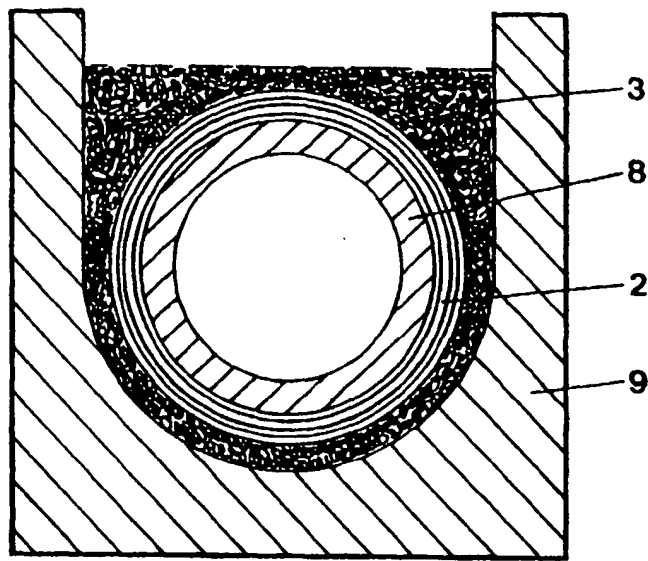


FIG. 3

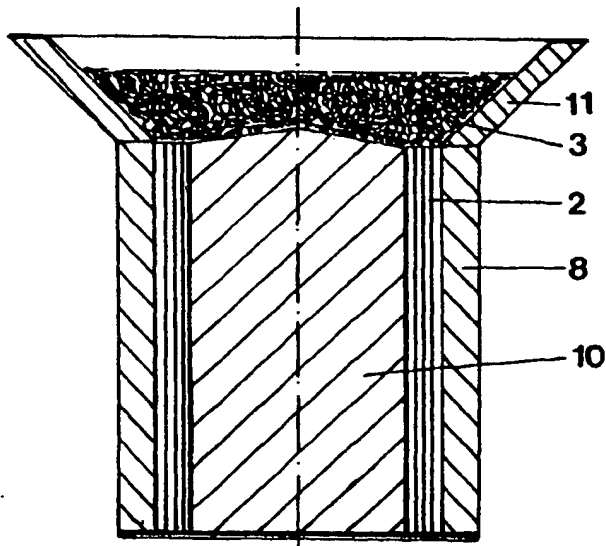


FIG. 4



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 1831

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|--|---|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7) |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 17, no. 162 (C-1042), 30. März 1993 (1993-03-30) & JP 04 325481 A (TOKAI CARBON CO., LTD.), 13. November 1992 (1992-11-13) * Zusammenfassung * | 1-24 | C04B41/87 C04B35/565 C04B35/80 C23C26/00 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 17, no. 496 (C-1108), 8. September 1993 (1993-09-08) & JP 05 132384 A (TOKAI CARBON CO., LTD.), 28. Mai 1993 (1993-05-28) * Zusammenfassung * | 1-24 | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) |
| | | | C04B C23C |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 8. Oktober 1999 | Prüfer Hauck, H |
| <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> | | | |

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 1831

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-10-1999

| Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|-------------------------------|-----------------------------------|-----------|-------------------------------|
| JP 04325481 | A | 13-11-1992 | JP | 2579563 B | 05-02-1997 |
| JP 05132384 | A | 28-05-1993 | JP | 2607409 B | 07-05-1997 |

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.